

# ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХТОНКИЕ МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОНДОВЫХ ЯДЕР $^{57}\text{Fe}$ В ХРОМИТЕ $\text{TlCr}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$

А. В. Соболев <sup>a\*</sup>, В. И <sup>b\*\*</sup>, А. А. Белик <sup>b</sup>, Я. С. Глазкова <sup>a</sup>, И. А. Пресняков <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
199991, Москва, Россия

<sup>b</sup> International PlaceTypeCenter for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA),  
National Institute for Materials Science (NIMS),  
Namiki 1-1, Tsukuba, CityIbaraki 305-0044, Japan

Поступила в редакцию 3 декабря 2020 г.,  
после переработки 12 декабря 2020 г.  
Принята к публикации 12 декабря 2020 г.

Представлены результаты мессбауэровских измерений на ядрах зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  в структуре перовскитоподобного хромита  $\text{TlCr}_{0.95}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , синтезированного при высоком давлении. Анализируются причины наблюдаемых различий параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  в хромите  $\text{TlCrO}_3$  и изоструктурных ему хромитах редкоземельных металлов. Рассмотрены различные по знаку вклады в обменные взаимодействия  $\text{Fe-O-Cr}$  и  $\text{Cr-O-Cr}$  в ферритах-хромитах со структурой типа перовскита. Проведены измерения магнитных и термодинамических свойств исследуемого хромита в сравнении с данными для нелегированного железом образца  $\text{TlCrO}_3$ .

DOI: 10.31857/S0044451021070075

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес к перовскитоподобным оксидам  $\text{AMO}_3$  переходных металлов (М) обусловлен большим разнообразием их магнитных и электрических характеристик, параметры которых можно варьировать в широком диапазоне, изменяя, например, состав подрешетки «крупных» катионов  $\text{A}^{m+}$  ( $m = 2$  — щелочноземельные металлы;  $m = 3$  — РЗЭ, Вi. . .) (рис. 1а). Традиционно подобное влияние связывается со стерическими эффектами, т. е. влиянием ионного радиуса катиона  $\text{A}^{m+}$  на геометрические параметры связей М–О–М, определяющих силу и знак косвенных магнитных взаимодействий  $\text{M}^{n+}$ , а также степень делокализации  $d$ -электронов (ширину образованной ими зоны) в подрешетке переходного металла [1]. Одним из экспериментальных проявлений подобного влияния может быть изменение параметров сверхтонких взаимодействий

мессбауэровских нуклидов [2]. Ранее подобного рода исследования проводились для серии ортоферритов  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}$ ), для которых величина сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  монотонно меняется с изменением ионного радиуса  $\text{R}^{3+}$  [3, 4]. Согласно результатам теоретических исследований [4], наблюдаемая угловая зависимость  $H_{hf} \propto \cos^2 \vartheta$  связана с увеличением степени перекрывания  $3d(\text{Fe})$ - и  $2p(\text{O})$ -орбиталей в связях  $\text{Fe-O-Fe}$  при увеличении угла  $\vartheta \rightarrow 180^\circ$ , обусловленном ростом радиусов катионов  $\text{R}^{3+}$  в решетке  $\text{RFeO}_3$  (рис. 1б).

Интересно, что аналогичные угловые зависимости сверхтонких полей  $H_{hf}$  наблюдались также на ядрах зондовых атомов  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{57}\text{Fe}$ , введенных соответственно в матрицы  $\text{RFeO}_3$  [5] и  $\text{RCrO}_3$  [6] ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ). Таким образом, зондовые атомы могут служить своеобразными индикаторами того, в какой степени структурные факторы влияют на микроскопические параметры перовскитоподобных оксидных фаз, не содержащих в своем составе в качестве основных компонентов мессбауэровские нуклиды. Поскольку процесс индуцирования  $H_{hf}$  по своей физической природе близок к меха-

\* E-mail: alex@radio.chem.msu.ru

\*\* Wei Yi

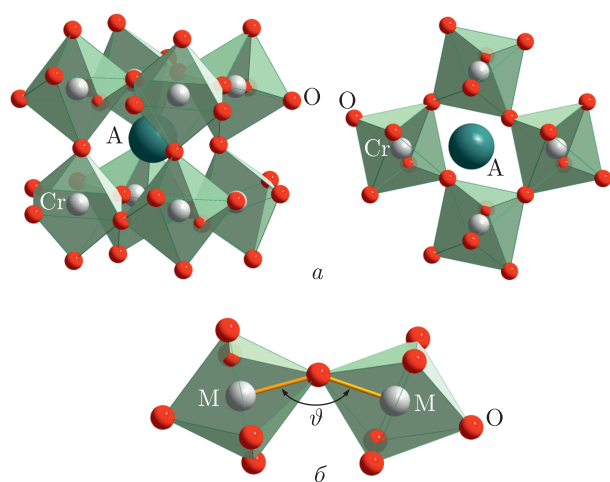


Рис. 1. а) Идеализированный фрагмент кристаллической структуры перовскитоподобных оксидов  $AMO_3$ , изображенный в различных проекциях (показан разворот полиэдров  $MO_6$  с учетом орторомбического искажения); б) угол ( $\vartheta$ ) связей  $M-O-M$ , определяющих силу сверхобменных взаимодействий между магнитными катионами  $M^{m+}$

низму обменных взаимодействий в магнитных системах, особый интерес представляет изучение поведения примесных катионов  $Fe^{3+}(d^5)$  в ортохромитах  $RCrO_3$ , содержащих катионы  $Cr^{3+}(d^3)$ , для которых в кристаллическом поле октаэдрической симметрии  $t_{2g}$ -орбитали ровно наполовину заполнены, а  $e_g$ -орбитали — пустые. Согласно феноменологическим правилам Канамори–Гуденафа–Андерсона (КГА) [1], знак обменных взаимодействий  $Fe^{3+}(d^5)-O-Cr^{3+}(d^3)$  зависит от значения угла  $\vartheta$  [4]. При величинах угла  $\vartheta < \vartheta_{cr} \approx 145^\circ$  [4] наиболее значимым становится перекрывание наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей катионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , что приводит к антиферромагнитному взаимодействию их магнитных моментов  $\mu_i$  (рис. 2а). При более высоких значениях  $\vartheta > \vartheta_{cr}$  определяющим становится перекрывание наполовину заполненных  $e_{g(Fe)}$ - и пустых  $e_{g(Cr)}$ -орбиталей, что, согласно правилам КГА, приводит к ферромагнитному взаимодействию магнитных моментов  $\mu_{Fe}$  и  $\mu_{Cr}$  (рис. 2б). Это обстоятельство может оказаться полезным при поиске новых ферромагнитных диэлектриков с высокими температурами магнитного упорядочения. Однако до сих пор предсказанная теорией возможность ферромагнитного упорядочения замещенных хромитов  $RCr_{1-x}Fe_xO_3$  не нашла своего экспериментального подтверждения.

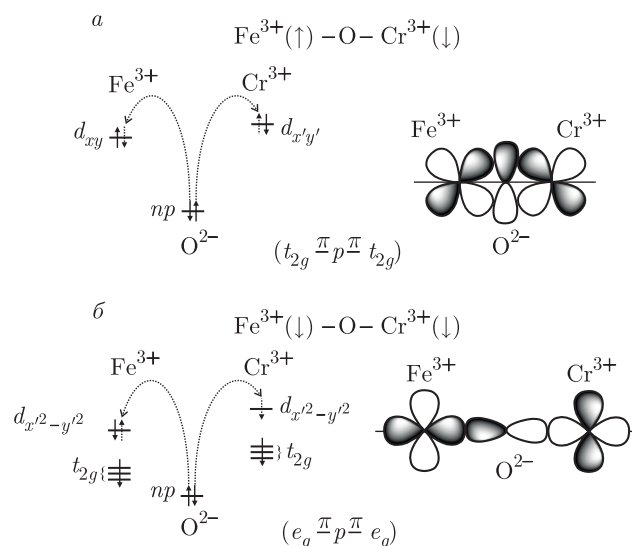


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая различные вклады в сверхобменное взаимодействие  $Fe^{3+}-O-Cr^{3+}$ : а — антиферромагнитный вклад —  $\pi$ -перекрывание  $t_{2g}$ -орбиталей катионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  (показаны наполовину заполненные  $d_{xy}$ - и  $d_{x'y'}$ -орбитали); б — ферромагнитный вклад —  $\sigma$ -перекрывание  $e_g$ -орбиталей (показаны наполовину заполненные  $d_{x^2-y^2}$  ( $Fe$ )-орбитали и пустые  $d_{x^2-y^2}$  ( $Cr$ )-орбитали). Стрелками изображен виртуальный перенос электронов при учете эффектов ковалентности (в правой части рисунка показано  $\pi$ - и  $\sigma$ -перекрывание  $d$ -орбиталей)

Существенному продвижению в понимании характера влияния структуры и состава перовскитоподобных фаз на их функциональные свойства способствовало развитие новых синтетических методов с применением высокого давления. Использование этих методов позволило получить целый ряд новых оксидных фаз, всестороннее исследование которых показало, что характер влияния катионов  $A^{m+}$  оказывается более сложным, чем обусловленный лишь изменением углов  $\vartheta$  цепочек  $M-O-M$ . В частности, речь может идти об индуктивном влиянии параметров химических связей  $A-O$  на параметры конкурирующих с ними связей  $M-O$  [7]. Примером таких соединений являются ферриты  $BiFeO_3$  [8],  $TlFeO_3$  [9],  $ScFeO_3$  [10], необычные физические свойства которых тесным образом связаны со спецификой электронной структуры и кристаллохимической природой катионов  $A = Bi^{3+}, Tl^{3+}$  и  $Sc^{3+}$ .

Недавно при использовании высокого давления мы синтезировали и детально охарактеризовали новый ортохромит  $TlCrO_3$  [11]. Было показано, что некоторые магнитные свойства этого перовскитоподобного оксида отличаются от его аналогов, образованных редкоземельными металлами. Предпола-

гаются, что, как и в случае ортоферритов  $RFeO_3$ , наблюдаемые отличия связаны с проявлением индуктивных эффектов за счет образования сильных ковалентных связей  $Tl-O$  [11]. Целью настоящей работы является выяснение, в какой степени подобное индукционное влияние проявляется в мессбауэровских спектрах зондовых атомов  $^{57}Fe$ , введенных в небольших количествах (около 5 ат. %) в структуру  $TlCrO_3$ . На основании полученных результатов проанализированы различные вклады в магнитные сверхобменные взаимодействия  $Cr(Fe)-O-Cr(Fe)$  в легированных ортохромитах.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления легированного зондовыми атомами  $^{57}Fe$  образца  $TlCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  под высоким давлением использовалась установка “belt” [11]. Стехиометрическая смесь оксидов  $Cr_2O_3$  (99.9%),  $Tl_2O_3$  (99.99%) и  $^{57}Fe_2O_3$  (обогащенного до 95.5%  $^{57}Fe$ ) отжигалась в золотой капсуле при температуре 1500 К и давлении 6 ГПа в течение двух часов. Рентгенофазовый анализ конечных продуктов показал наличие единственной фазы хромита.

Мессбауэровские спектры на ядрах  $^{57}Fe$  измерялись на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Для обработки и анализа мессбауэровских данных использовались методы модельной расшифровки спектров, которые реализованы в программе SpectrRelax [12]. Изомерные сдвиги всех мессбауэровских спектров ядер  $^{57}Fe$  приведены относительно  $\alpha-Fe$  при комнатной температуре.

Измерения магнитной восприимчивости осуществлялись на магнитометре типа SQUID Quantum Design MPMS 7T в интервале температур от 2 К до 400 К в поле 70 кЭ в режимах ZFC (охлаждение образца в отсутствие внешнего магнитного поля и измерение при нагреве), FCC (последующее измерение образца при охлаждении) и FCW (последующее измерение образца при нагреве). Зависимость теплоемкости от температуры измерялась на приборе Quantum Design PPMS при охлаждении в нулевом магнитном поле и в поле 70 (или 90) кЭ.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Структурные, магнитные и термодинамические измерения

Как уже было отмечено, рентгенофазовый анализ подтвердил однофазность конечных продуктов.

Индицирование рентгенограммы в пространственной группе  $R\bar{3}m$  позволило определить параметры орторомбической ячейки допированного хромита:  $a = 5.4009(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.6461(2) \text{ \AA}$  и  $c = 5.2991(1) \text{ \AA}$ , которые оказались очень близкими к соответствующим параметрам для недопированного оксида  $TlCrO_3$  [11]. Низкотемпературные рентгеновские измерения не выявили каких-либо особенностей в температурной зависимости параметров элементарной ячейки или же структурных фазовых переходов при низких температурах.

На рис. 3а показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) и ее обратной величины ( $\chi^{-1}$ ) для недопированного образца  $TlCrO_3$  и хромита  $TlCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ . Диапазоны изменения и характерные особенности профилей зависимостей  $\chi^{-1}(T)$  и  $\chi(T)$  очень близки к соответствующим зависимостям для недопированного хромита  $TlCrO_3$ . Описание экспериментальных зависимостей  $\chi^{-1}(T)$ , измеренных в поле 70 кЭ, в интервале температур 300–400 К в рамках закона Кюри – Вейсса

$$\chi^{-1}(T) = 3k_B(T - \Theta) / \mu_{eff}^2 N_A,$$

позволило определить величины эффективного момента  $\mu_{eff} = 4.009(9) \mu_B$  и константы Вейсса  $\Theta = -220(3) \text{ К}$  для  $TlCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$ , которые также оказались близки к  $TlCrO_3$  [11] и к теоретической величине

$$\begin{aligned} \mu_{theor} &= \\ &= 2\sqrt{(1-x)S_{Cr}(S_{Cr}+1) + xS_{Fe}(S_{Fe}+1)} \mu_B = \\ &= 4.000\mu_B. \end{aligned}$$

Максимум на температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  исследуемого образца (рис. 3б) соответствует температуре Нееля  $T_N = 89(1) \text{ К}$ , которая практически совпала с  $T_N \sim 89 \text{ К}$  для нелегированного хромита [11]. Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что используемое количество зондовых атомов  $^{57}Fe$  не влияет на макроскопические магнитные характеристики  $TlCrO_3$ .

### 3.2. Мессбауэровские данные

Мессбауэровские спектры  $TlCr_{0.98}^{57}Fe_{0.02}O_3$ , измеренные в парамагнитной области  $T > T_N$  (рис. 4а), представляют собой квадрупольный дублет, параметры которого ( $\delta_{300 \text{ К}} = 0.34(1) \text{ мм/с}$  и  $\Delta_{300 \text{ К}} = 0.46(1) \text{ мм/с}$ ) соответствуют высокоспиновым катионам  $Fe^{3+}$  ( $S_{Fe} = 5/2$ ) в октаэдрическом кислородном окружении [3]. Ширина линий дублета

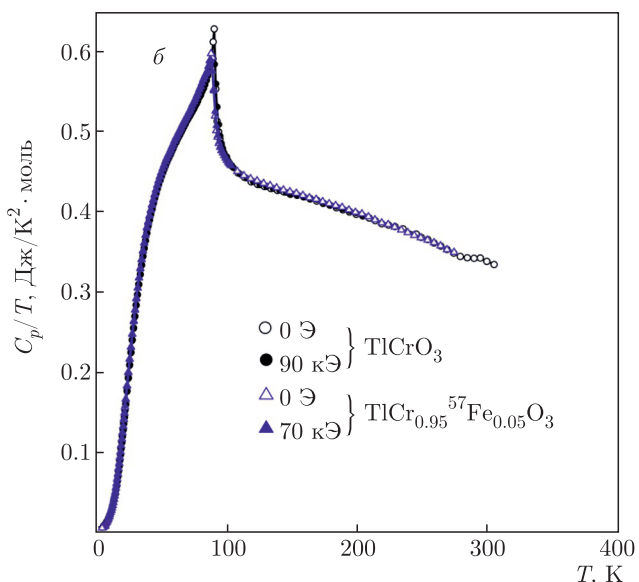
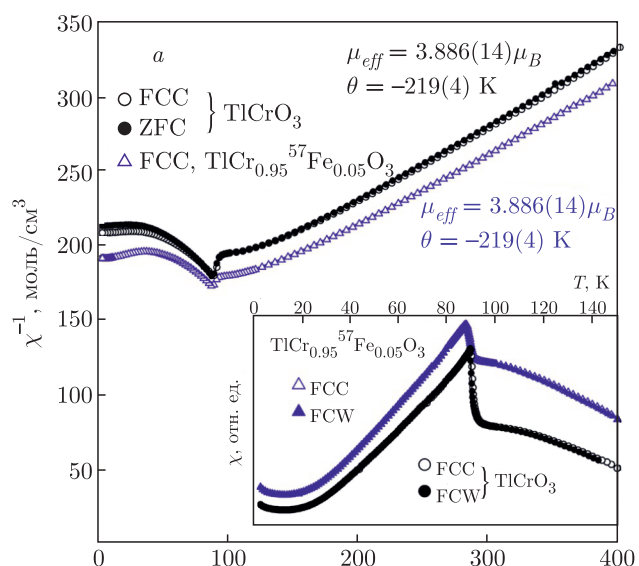


Рис. 3. а) Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  и  $\chi(T)$  (вставка) для хромитов  $\text{TiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05$ ), измеренные в магнитном поле 70 кЭ. б) Зависимость удельной теплоемкости  $\text{TiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05$ ) в нулевом магнитном поле (пустые символы) и в магнитном поле 70 или 90 кЭ (заполненные символы)

( $\Gamma = 0.31(1)$  мм/с) практически полностью совпадает с соответствующим значением для эталонного поглотителя  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что указывает на эквивалентность кристаллографических позиций, занимаемых зондовыми катионами  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре  $\text{TiCrO}_3$ .

Наблюдаемое квадрупольное расщепление  $\Delta$  свидетельствует о присутствии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  отличного от нуля градиента электрического поля

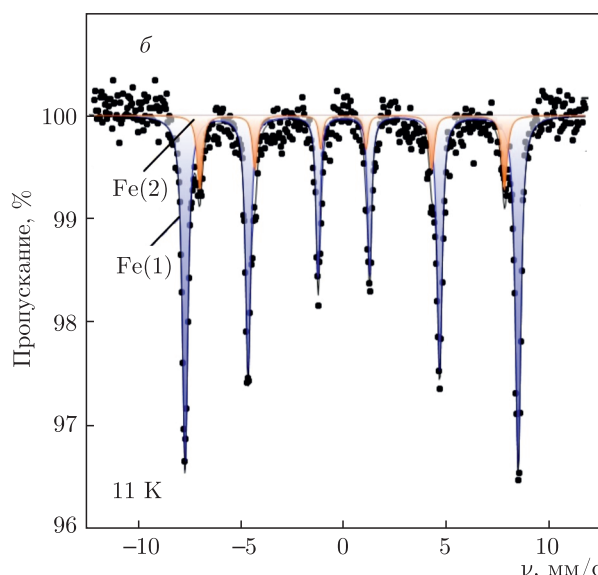
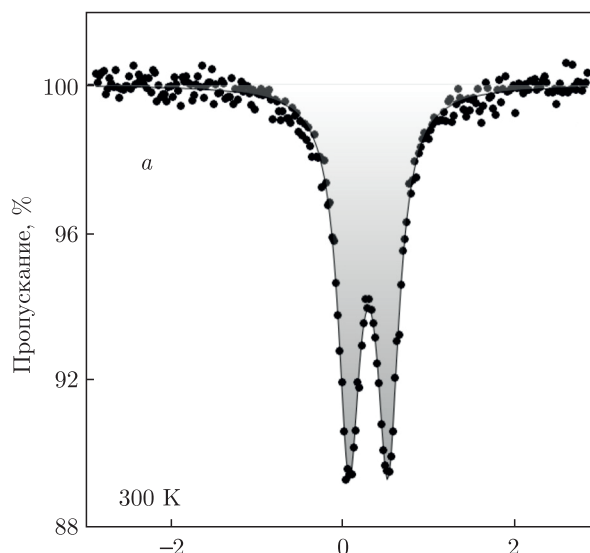


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в хромите  $\text{TiCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , измеренные в разных областях температур: а — парамагнитной ( $T > T_N$ ); б — магнитоупорядоченной ( $T \ll T_N$ )

(ГЭП), связанного с искажением кристаллического окружения позиций в подрешетке переходного металла. Проведенные в рамках ионного приближения расчеты показали, что для согласования экспериментальной величины  $\Delta_{300\text{ K}}$  с кристаллической структурой хромита необходимо учитывать не только монопольные ( $\mathbf{V}^m$ ), но и дипольные ( $\mathbf{V}^d$ ) вклады в тензор ГЭП [14]. Величина  $\mathbf{V}^d$  связана со статическим дипольным моментом ( $\mathbf{p}_O$ ) анионов кислорода, индуцируемым внутренними

электрическими полями:  $\mathbf{p}_O = \alpha_O \mathbf{E}$ , где  $\alpha_O$  — поляризуемость анионов кислорода. Согласно нашим расчетам, величина изотропной составляющей поляризуемости равна  $\alpha_O = 1.1 \text{ \AA}^3$ , что согласуется с результатами аналогичных расчетов для других оксидных систем [15].

Важно отметить, что, согласно ранее проведенным исследованиям ортоферритов  $\text{RFeO}_3$  [3] и допированных  $^{57}\text{Fe}$  хромитов  $\text{RCrO}_3$  [16], наблюдаемые в мессбауэровских спектрах небольшие величины расщеплений  $\Delta$  свидетельствуют о присутствии лишь монополюсного вклада  $\mathbf{V}^m$  в тензор ГЭП, связанного с симметрией кристаллической решетки этих оксидов. Напротив, как было показано нами ранее [9,16], в случае соединений  $\text{TlFeO}_3$  и  $\text{BiMO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ ) необходимо также учитывать ощутимые дипольные вклады  $\mathbf{V}^d$ . Таким образом, согласно результатам для  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , а также более ранним исследованиям перовскитов, содержащих катионы  $\text{Tl}^{3+}:6s^04f^{14}5d^{10}$  и  $\text{Bi}^{3+}:6s^24f^{14}5d^{10}$ , электрические сверхтонкие взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  оказываются очень «чувствительными» к особенностям электронного строения и параметрам химических связей «крупных» катионов, имеющих высокие координационные числа. В случае катионов  $\text{Tl}^{3+}$  подобное влияние может быть связано с высокой степенью ковалентности направленных связей  $\text{Tl}-\text{O}$ , что при использовании «ионного приближения» равносильно отклонению распределения электронной плотности на анионах кислорода от сферической симметрии (индуцирование диполя  $\mathbf{p}_O$ ). Кристаллохимическим проявлением подобных ковалентных взаимодействий  $\text{Tl}-\text{O}$  является существенное искажение анионных полиэдров ( $\text{TlO}_{12}$ ) [9, 11].

В мессбауэровских спектрах ядер  $^{57}\text{Fe}$ , измеренных в магнитоупорядоченной области при  $T = 11 \text{ K}$  ( $\ll T_N$ ), появляется магнитная сверхтонкая структура, которая может быть представлена в виде суперпозиции двух зеемановских секстетов  $\text{Fe}(1)$  и  $\text{Fe}(2)$  (рис. 4б) с различающимися относительными вкладами ( $I_1 > I_2$ ). Оба зеемановских секстета были проанализированы в рамках полного гамильтониана  $H_{\mu Q}$  комбинированных электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий, который в системе координат главных осей тензора ГЭП может быть представлен в следующем виде [17]:

$$\hat{H}_{\mu Q} = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_X^2 - \hat{I}_Y^2) \right] - g\mu_N H_{hf} \left[ (\hat{I}_X \cos \phi + \hat{I}_Y \sin \phi) \sin \theta + \hat{I}_Z \cos \theta \right], \quad (1)$$

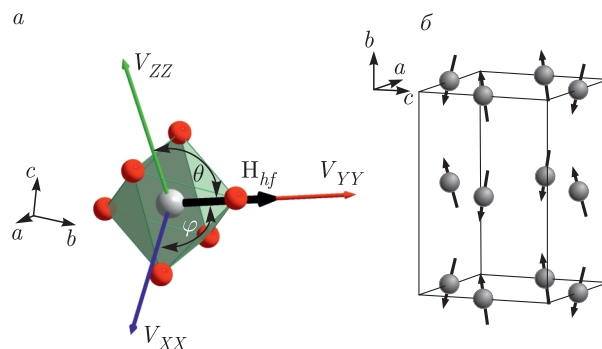


Рис. 5. а) Взаимная ориентация главных осей ГЭП для анионного полиэдра «реперного» катиона  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  и сверхтонкого поля  $H_{hf}$  в структуре хромита  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ . б) Схема расположения магнитных моментов в структуре хромита  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ , полученная в результате анализа мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  (указаны только атомы переходного металла)

где  $\hat{I}$  и  $\hat{I}_{X,Y,Z}$  — операторы ядерного спина и его проекций на главные оси;  $\theta, \varphi$  — полярные углы сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$  в координатах ГЭП;  $\eta = (V_{YY} - V_{XX})/V_{ZZ}$  — параметр асимметрии ГЭП  $|V_{ZZ}| > |V_{YY}|, |V_{XX}|$ ,  $g$  — ядерный *ж*-фактор;  $\mu_N$  — ядерный магнетон Бора. Собственные значения гамильтониана  $\hat{H}_{\mu Q}$  зависят от совокупности сверхтонких ( $\delta, H_{hf}, eQV_{ZZ}, \eta$ ) и угловых ( $\theta, \varphi$ ) параметров, различные комбинации которых могут приводить к одному и тому же профилю магнитной сверхтонкой структуры спектра [18–21]. Поэтому в общем случае анализ спектров поликристаллических образцов не позволяет однозначно определить взаимную ориентацию магнитных моментов мессбауэровских атомов.

Для того чтобы избежать отмеченных выше трудностей, при решении гамильтониана  $\hat{H}_Q$  мы воспользовались результатами расчета параметров тензора ГЭП кристаллической структуры незамещенного хромита  $\text{TlCrO}_3$  [16]. С целью уменьшения числа независимых переменных в гамильтониане (1) в соответствии с теоретическими расчетами параметры ГЭП фиксировались значения константы квадрупольного взаимодействия  $eQV_{ZZ} = -0.88 \text{ мм/с}$  и параметра асимметрии  $\eta = 0.68$ . В результате обработки спектра были получены значения полярных углов  $\theta \approx \varphi \approx 90(1)^\circ$ , указывающие на совпадение направления поля  $\mathbf{H}_{hf}$  с направлением главной оси  $V_{YY}$  тензора ГЭП (рис. 5а). В то же время, согласно нашим расчетам, направление  $V_{YY}$  практически перпендикулярно плоскости  $ac$  ( $V_{YY} \wedge a = 83^\circ$ ;  $V_{YY} \wedge c = 78^\circ$ ) и отклоняется от направления оси  $b$  лишь примерно на  $14^\circ$



(рис. 5а). Учитывая, что для высокоспиновых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  направление поля  $\mathbf{H}_{hf}$  коллинеарно с направлением магнитных моментов  $\mu_{\text{Fe}} = -\gamma\mathbf{H}_{hf}$  ( $\gamma \approx 0.01 \mu_B/\text{кЭ}$ ), магнитные моменты зондовых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  также располагаются в основном вдоль оси  $b$ . Если же предположить, что магнитные моменты  $\mu_{\text{Fe}}$  образуют с окружающими их катионами  $\text{Cr}^{3+}$  коллинеарную структуру, то из приведенных мессбауэровских результатов следует, что в  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  формируется антиферромагнитная структура, относящаяся к представлению  $\Gamma_2$  ( $F_x, C_y, G_z; G \gg A, C$ ) [22, 23] (рис. 5б). Следует подчеркнуть, что задача на собственные значения гамильтониана (1) при фиксированных значениях  $eQV_{ZZ}$  и  $\eta$  имеет две эквивалентные пары решений  $(\theta, \varphi)$  и  $(\theta \pm \pi, \varphi \pm \pi)$ , т. е. предложенная на основании анализа мессбауэровских спектров магнитная структура подразумевает антиферромагнитное расположение магнитных моментов катионов хрома, что фактически и соответствует симметрии  $\Gamma_2$ . Отметим, что в случае ортохромитов РЗЭ  $\text{RCrO}_3$  [24] выше температуры упорядочения магнитных моментов  $\mu_R$  редкоземельных металлов  $\text{R}^{3+}$  часто реализуется так называемая скошенная антиферромагнитная структура, из-за конкуренции антиферромагнитного упорядочения ближайших друг к другу катионов хрома в цепочках  $\text{Cr-O-Cr}$  и более удаленных соседей в цепочках  $\text{Cr-O-O-Cr}$  [25]. Ранее было показано [26], что, в отличие от хромитов редкоземельных металлов  $\text{RCrO}_3$ , для незамещенного хромита  $\text{TlCrO}_3$  реализуется антиферромагнитная структура типа  $C$ , в которой ближайшие магнитные моменты ионов хрома в плоскости ( $ac$ ) расположены антиферромагнитно, а вдоль длинной оси орторомбической ячейки  $b$  — ферромагнитно. Теоретические расчеты, проведенные для этого соединения [26], показали более предпочтительное основное состояние  $C$  в сравнении с  $G$ , тем самым подтверждая экспериментальные данные. Достаточно близкие экспериментальные значения точек Нееля и констант Вейсса образцов  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{TlCrO}_3$  позволяет предположить, что введение такого количества железа в структуру хромита не меняет его магнитную структуру. Учитывая эквивалентные пары решений задачи на собственные значения гамильтониана (1), можно утверждать лишь, что на основании мессбауэровских спектров на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  отдать предпочтение одной из антиферромагнитно упорядоченных структур ( $G$  или  $C$ ) невозможно.

Удовлетворительная обработка спектра при условии равенства изомерных сдвигов  $\delta = 0.49(1)$  мм/с секстетов Fe(1) и Fe(2) по-

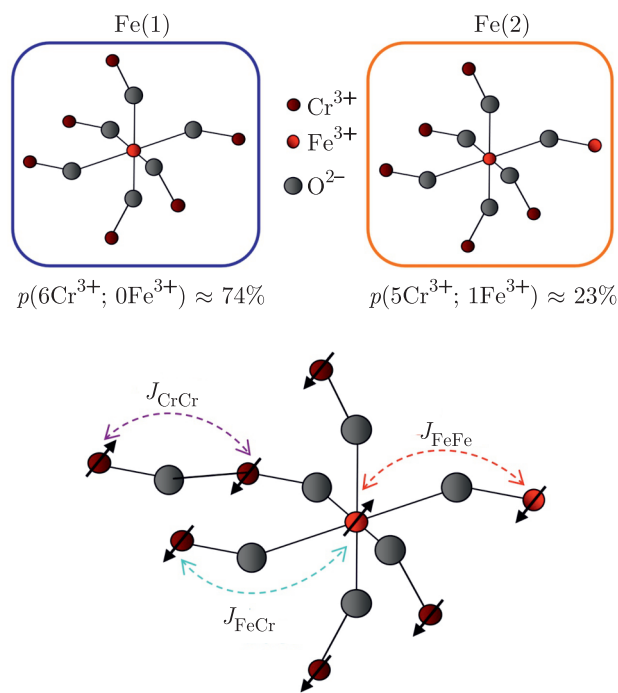
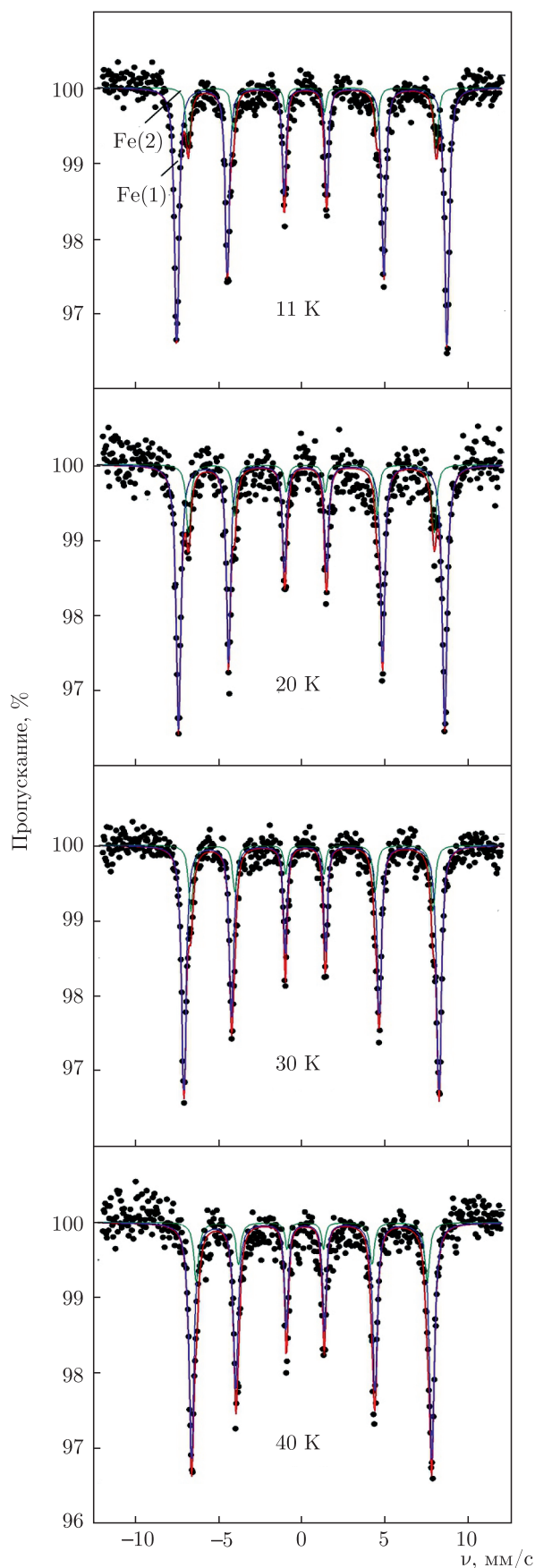


Рис. 6. Схематичное изображение наиболее вероятных конфигураций (в предположении биномиального распределения) в локальном магнитном окружении «реперного» катиона  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  в структуре хромита  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  (под схемами указаны значения вероятностей ( $p$ ) соответствующих конфигураций). В нижней части рисунка обозначены сверхобменные связи, которым соответствуют обменные интегралы  $J_{\text{FeFe}}$  и  $J_{\text{FeCr}}$

прежнему свидетельствует об эквивалентности кристаллографических позиций всех катионов железа в структуре исследуемого хромита. В то же время, существенное различие сверхтонких магнитных полей двух секстетов  $H_{hf1} = 497(1)$  кЭ и  $H_{hf2} = 455(2)$  кЭ (при  $T = 11$  К) указывает на различное магнитное окружение зондовых катионов. Наиболее интенсивный секстет Fe(1) ( $I_1 \approx 80\%$ ) можно соотнести с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , в ближайшем окружении которых находятся все шесть катионов  $\text{Cr}^{3+}$ , взаимодействующих с  $\text{Fe}^{3+}$  посредством сверхобменных связей  $\text{Fe-O-Cr}$  (рис. 6). Для более детального исследования характера этих взаимодействий спектры были измерены во всей магнитоупорядоченной области температур (рис. 7). Температурная зависимость  $H_{hf1}(T)$  была описана в рамках теории молекулярного поля [27]:

$$\frac{H_{hf1}(T)}{H_{hf1}(0)} = B_{5/2} \left( 2S_{\text{Fe}} \frac{6J_{\text{FeCr}}S_{\text{Cr}}\bar{\sigma}_{\text{Cr}}(T)}{k_B T} \right), \quad (2a)$$



$$\bar{\sigma}_{Cr}(T) = V_{3/2} \left( \frac{3S_{Cr}}{(S_{Cr} + 1)} \frac{\bar{\sigma}_{Cr}(T)}{T/T_N} \right), \quad (2b)$$

где  $V_S(\dots)$  — функция Бриллюэна,  $S_{Fe} = 5/2$  и  $S_{Cr} = 3/2$  спины катионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ,  $\bar{\sigma}_{Cr}(T)$  — приведенная намагниченность подрешетки хрома;  $J_{FeCr}$  — обменный интеграл, отвечающий за магнитные взаимодействия в цепочках Fe–O–Cr;  $T_N$  — температура Нееля исследуемого образца;  $k_B$  — константа Больцмана.

На рис. 8 представлены результаты теоретического описания с помощью выражений (1) экспериментальной зависимости  $H_{hf1}(T)$ . Было оценено значение температуры Нееля  $T_N = 89.5(2)$  К, которое находится в хорошем согласии с данными термодинамических измерений (рис. 3б). Следует отметить, что полученное двумя независимыми методами значение  $T_N$  для  $TiCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  оказывается существенно меньше, чем соответствующие значения для хромитов редкоземельных элементов (рис. 9а). Аналогичное уменьшение  $T_N$  для перовскитоподобных оксидов таллия наблюдалось нами ранее для ряда ортоферритов  $RFeO_3$  (рис. 9а) [9]. Из теоретического описания  $H_{hf1}(T)$  была проведена оценка значения обменного интеграла  $J_{FeCr} = -3.75(3)$  К, который также оказался заметно ниже, чем  $J_{FeCr} \approx -6.4$  К для хромита  $DuCr_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_3$  [4], имеющего близкое к  $TiCrO_3$  среднее значение угла  $\langle \vartheta \rangle \approx 136.7^\circ$  обменных связей Fe–O–Cr. Все описанные выше результаты вполне однозначно указывают на индуктивное влияние катионов  $Tl^{3+}$  на силу сверхобменных взаимодействий Cr–O–Cr (понижение  $T_N$ ) и Fe–O–Cr (понижение  $J_{FeCr}$ ). Отметим, что в перовскитоподобной структуре  $TlMO_3$  катионы  $Tl^{3+}$  образуют прочные ковалентные  $\sigma$ -связи с  $2p_{x,y}$ -орбиталями кислорода, которые, в свою очередь, участвуют в образовании  $\pi$ -связей с  $t_{2g}$ -орбиталями катиона переходного металла М, находящегося в октаэдрическом кислородном окружении (рис. 10а). В случае ионов  $Cr^{3+}(t_{2g}^3 e_g^0)$  подобные взаимодействия осуществляются в основном за счет наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей, поэтому образование более прочных  $\sigma$ -связей Tl–O будет в существенной степени ослаблять конкурирующие с ними  $\pi$ -связи Cr–O, понижая тем самым значение температуры  $T_N \propto J_{CrCr}$  [11]. Аналогичное ослабляющее индукционное влияние в цепочках Tl–O–Cr(Fe) должно проявляться и в обменных вза-

Рис. 7. Температурная эволюция мессбауэровских спектров ядер  $^{57}Fe$  в хромите  $TiCr_{0.95}^{57}Fe_{0.05}O_3$  при  $T < T_N$

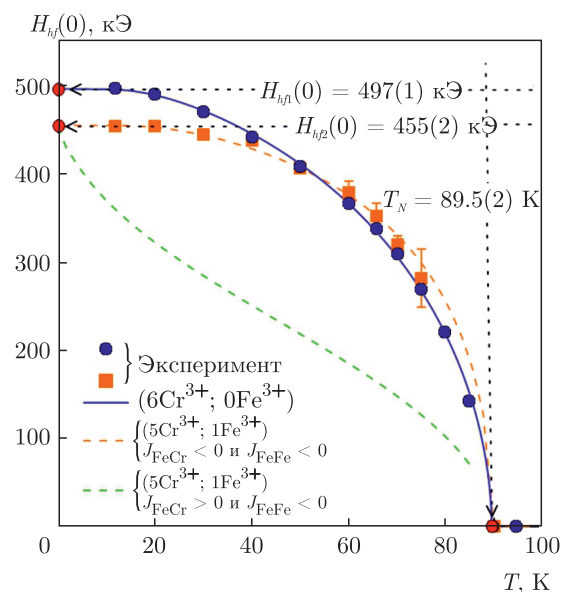


Рис. 8. Температурные зависимости сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Зеленая пунктирная линия соответствует теоретической зависимости поля  $H_{hf2}(T)$  для локальной конфигурации  $\{5\text{Cr}^{3+}; 1\text{Fe}^{3+}\}$  в случае разных знаков обменных интегралов  $J_{\text{FeFe}}$ ,  $J_{\text{CrCr}}$  и  $J_{\text{FeCr}}$

взаимодействиях Fe–O–Cr с участием примесных катионов железа.

Косвенное влияние химической природы катионов  $\text{Tl}^{3+}$  на обменные взаимодействия в структуре  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  отражается также на величине поля насыщения  $H_{hf1}(0)$ , т. е. сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в области очень низких температур ( $T \ll T_N$ ). Полученное путем экстраполяции при  $T \rightarrow 0$  К теоретической зависимости  $H_{hf1}(T)$  (рис. 9б) значение  $H_{hf1}(0) = 497(1)$  кЭ оказывается заметно меньше, чем ранее полученные значения  $H_{hf}(0) \approx 510\text{--}520$  кЭ для легированных  $^{57}\text{Fe}$  хромитов  $\text{RCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  ( $R = \text{La, Lu, Y}$ ) [4]. Следует также заметить, что аналогичное уменьшение величины  $H_{hf}(0)$  наблюдалось для собственной фазы  $\text{TlFeO}_3$  по сравнению с ортоферритами редкоземельных элементов [9] (рис. 9б). Ранее было показано, что величина поля  $H_{hf}(0)$  может быть представлена как функция угла ( $\vartheta$ ) сверхобменных связей Fe–O–Cr [4]:

$$H_{hf}(0) = H_F + \{H_\sigma \cos^2 \vartheta + H_\pi \sin^2 \vartheta\}, \quad (3)$$

где  $H_F$  — вклад контактного взаимодействия Ферми,  $H_\sigma$  и  $H_\pi$  — вклады в сверхтонкое поле, связанные с  $\sigma$ - и  $\pi$ -перекрыванием  $3d$ -орбиталей катионов  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  при образовании связей Cr–O. Согласно теоретическим расчетам [4], различие знаков вкла-

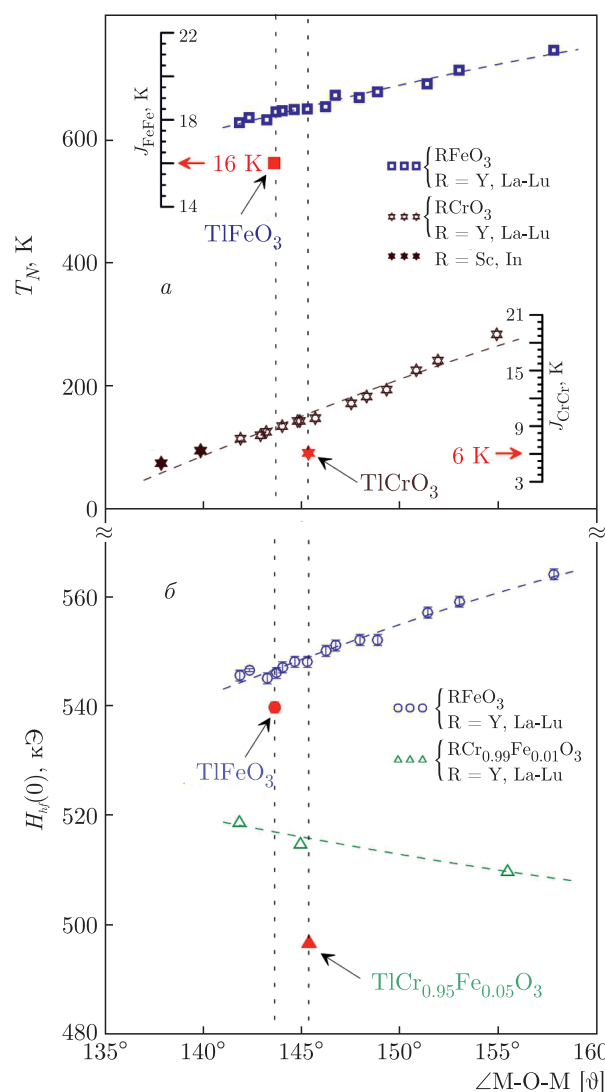
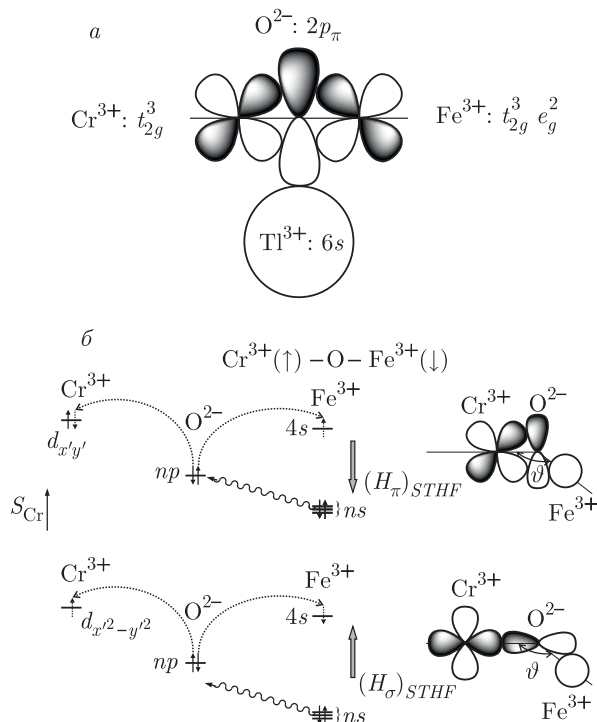


Рис. 9. Сравнение зависимостей температур Нееля  $T_N$  (а); сверхтонких магнитных полей «насыщения»  $H_{hf}(0)$  (б) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  для ферритов  $\text{AFeO}_3$  и замещенных хромитов  $\text{ACr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $A = \text{PЗЭ, Y, Sc, In, Tl}$ ). Также на рис. а представлены дополнительные шкалы для обменных интегралов  $J_{\text{FeFe}} = T_{N(\text{AFeO}_3)} k_B / 4S(S+1)$  и  $J_{\text{CrCr}} = T_{N(\text{ACrO}_3)} k_B / 4S(S+1)$

дов  $H_\sigma < 0$  и  $H_\pi > 0$  (за положительное направление  $\mathbf{H}_{hf}$  принято направление спина катиона железа  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$ ) связано с различными механизмами спинового переноса в цепочках Fe–O–Cr с участием пустых  $e_g$ -орбиталей и наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей. Как показано на рис. 10б, перенос спиновой плотности с участием наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей (например,  $d_{xy}$ ) приводит к спиновому переносу в  $4s$ -орбиталь или поляризации  $ns$ -орбиталей  $\text{Fe}^{3+}$  того же знака, что и направление





**Рис. 10.** а) Схематическое изображение перекрытия орбиталей  $t_{2g}(\text{Fe,Cr})-2p_z(\text{O})-6s(\text{Tl})$  в хромите  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ . б) Иллюстрация индуцирования различных вкладов в сверхтонкое поле  $\mathbf{H}_{hf}$  на ядра  $^{57}\text{Fe}$  от соседних катионов  $\text{Cr}^{3+}$  (положительное направление совпадает с направлением спина  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$ ): положительный вклад  $H_\pi$  связан с  $\pi$ -перекрытием  $t_{2g}$ -орбиталей катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ; отрицательный вклад  $H_\sigma$  связан с  $\sigma$ -перекрытием  $e_g$ -орбиталей. Как и в случае сверхобменных взаимодействий  $\text{Cr}^{3+}(\uparrow)-\text{O}-\text{Fe}^{3+}(\downarrow)$ , стрелками изображен виртуальный перенос электронов при учете эффектов ковалентности (в правой части рисунка показано  $\pi$ - и  $\sigma$ -перекрытие  $d$ -орбиталей)

спинов ( $\mathbf{S}_{\text{Cr}}$ ) соседних катионов  $\text{Cr}^{3+}$ , т.е.  $H_\sigma > 0$ . Участие же пустых  $e_g$ -орбиталей (например,  $d_{x^2-y^2}$ ) будет вызывать те же эффекты спинового переноса в  $4s$ -орбитали и поляризации  $ns$ -орбиталей  $\text{Fe}^{3+}$ , но уже в третьем порядке теории возмущений, а также индуцированию отрицательного вклада  $H_\sigma$  (рис. 10б). Важно, что эффективность обоих механизмов спинового переноса зависит от степени ковалентности связей Cr–O и Fe–O [4]. Как мы уже отмечали, индуктивное влияние конкурирующих взаимодействий  $\text{Tl}^{3+}(6s^0) \leftarrow \text{O}^{2-}(2p_{x,y})$  в большей степени затрагивает максимально эффективные с точки зрения спинового переноса с участием катионов  $\text{Cr}^{3+}$   $\pi$ -связи Cr–O ( $H_\pi \gg H_\sigma$ ), что, возможно, является основной причиной заметного уменьшения  $H_{hf}(0)$  для  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ .

Второй зеемановский секстет  $\text{Fe}(2)$  (рис. 4б) может быть отнесен к зондовым катионам  $\text{Fe}^{3+}$ , в окружении которых один из шести катионов  $\text{Cr}^{3+}$  замещен на железо (рис. 5). Вклад этого сексте-та в общий спектр  $I_2 \approx 20\%$  согласуется с величиной  $P_6(1) \approx 23\%$ , полученной в предположении биномиального (случайного) распределения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре замещенного хромита состава  $\text{TlCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ :

$$P_n(k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} x^k (1-x)^{n-k}, \quad (4)$$

где  $n$  — число магнитных соседей в первой координационной сфере (в нашем случае,  $n = 6$ ),  $k$  ( $\leq n$ ) — число катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ближайшем катионном окружении реперного нуклида  $^{57}\text{Fe}$ ,  $x$  — содержание железа (для исследуемого нами состава  $x = 0.05$ ). Интересно отметить, что, несмотря на появление в окружении реперного нуклида  $^{57}\text{Fe}$  одного катиона  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S_{\text{Fe}} = 5/2$ ) с более высоким, чем  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S_{\text{Cr}} = 3/2$ ) магнитным моментом, сверхтонкое магнитное поле  $H_{hf2}(0)$  уменьшается примерно на 42 кЭ по сравнению с  $H_{hf1}(0)$  (рис. 8). Возможная причина этого результата может быть связана с наведенной магнитокристаллической анизотропией двух антиферромагнитно взаимодействующих примесных центров  $\text{Fe}(\uparrow)-\text{O}-\text{Fe}(\downarrow)$ . В результате этого направление магнитных моментов катионов  $\mu_{\text{Fe}}$  может существенно отклониться от намагниченности подрешетки хрома, вызывая уменьшение положительного вклада  $H_{STHF}$  от пяти катионов  $\text{Cr}^{3+}$  в наблюдаемую величину  $H_{hf2}$ . Для проверки этого предположения в дальнейшем планируются мессбауэровские измерения на образцах хромитов с различным содержанием железа.

Температурная зависимость  $H_{hf2}(T)$  заметно отличается от  $H_{hf1}(T)$  для случая, когда в ближайшем окружении зондовых катионов железа находятся только катионы  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 6). Экспериментальные значения  $H_{hf2}(T)$  были описаны в рамках локального молекулярного поля:

$$\frac{H_{hf2}(T)}{H_{hf2}(0)} = \sigma_{\text{Fe}2}(T) = B_{5/2} \left( 2S_{\text{Fe}} \frac{5J_{\text{FeCr}}S_{\text{Cr}}\bar{\sigma}_{\text{Cr}}(T)}{k_B T} + 2S_{\text{Fe}} \frac{J_{\text{FeFe}}S_{\text{Fe}}\sigma_{\text{Fe}2}(T)}{k_B T} \right). \quad (5)$$

Для уменьшения числа входящих в приведенное уравнение варьируемых параметров ( $J_{\text{FeCr}}$  и  $J_{\text{FeFe}}$ ) с высокой степенью корреляции, мы воспользова-

лись значением интеграла  $J_{\text{FeCr}} = -3.75$  К, определенным из температурной зависимости  $H_{hf1}(T)$  (рис. 8). В результате такой процедуры было оценено значение обменного интеграла  $J_{\text{FeFe}} = -10.5(3)$  К для связанных друг с другом в цепочке Fe–O–Fe зондовых катионов железа. Интересно, что, несмотря на близость углов обменных связей M–O–M (где M = Cr, Fe) в  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  и  $\text{TlFeO}_3$  ( $\langle\vartheta\rangle = 140\text{--}144^\circ$ ), полученное для легированного хромита значение интеграла  $J_{\text{FeFe}}$  оказывается меньше, чем  $J_{\text{FeFe}} \approx -16$  К для  $\text{TlFeO}_3$  [28]. Возможно, что в силу угловой зависимости  $J_{\text{FeFe}} \propto \cos^2 \vartheta$  [2] даже незначительное изменение угла  $\vartheta$  обменных связей Fe–O–Fe может существенно сказаться на величине соответствующего обменного интеграла. Кроме того, нельзя исключить возможность ослабления обменных взаимодействий за счет эффектов фрустрации, т. е. конкуренции разных по знаку и сопоставимых по величине обменных взаимодействий между катионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с разными электронными конфигурациями. Несомненно, эти вопросы требуют дальнейшей более детальной проработки.

В заключении отметим, что совместное описание экспериментальных зависимостей  $H_{hf1}(T)$  и  $H_{hf2}(T)$  с помощью выражений (1) и (4) показало, что обменные интегралы  $J_{\text{FeFe}}$  и  $J_{\text{FeCr}}$  имеют одинаковые знаки (альтернативное описание в предположении разных знаков  $J_{\text{FeFe}}$  и  $J_{\text{FeCr}}$  показано на рис. 8 штриховой линией). Учитывая, что для всего диапазона углов  $\vartheta$  в связях Fe–O–Fe интеграл  $J_{\text{FeFe}}$  имеет отрицательное значение ( $E_{ex(i)} = J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ ), это означает, что взаимодействия  $\text{Fe}^{3+}\text{--O--Cr}^{3+}$  имеют антиферромагнитный характер для исследуемой системы. Данный вывод согласуется с результатами мессбауэровских измерений хромитов  $\text{RCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$  (R = La, Lu, Y и Dy [4]). Таким образом, как и в случае других ранее исследованных хромитов, основной вклад в магнитные обменные взаимодействия между катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  дает  $\pi$ -связывание с участием наполовину заполненных  $t_{2g}$ -орбиталей обоих катионов (рис. 3). Индуктивное влияние катионов  $\text{Tl}^{3+}$  не изменяет знака интеграла  $J_{\text{FeCr}} (< 0)$ , а проявляется лишь в существенном уменьшении сверхтонкого поля  $H_{hf}(0)$  за счет уменьшения положительного вклада  $H$  (см. уравнение (3)).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования продемонстрировали эффективность использования зондовых мессбауэ-

эровских нуклидов  $^{57}\text{Fe}$  для выявления и анализа тонких эффектов, связанных с влиянием немагнитных катионов  $A^{m+}$  на характер обменных взаимодействий в перовскитоподобных хромитах  $\text{ACrO}_3$ . В отличие от хромитов  $\text{RCr}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$  (R = PЗЭ), где основные изменения физических характеристик связаны со стерическими эффектами, вызванными изменением размеров ионов PЗЭ, в хромите  $\text{TlCrO}_3$  решающую роль играет электронная структура катиона  $\text{Tl}^{3+}(4f^{14}5d^{10}6s^0)$ . На основании магнитных и структурных измерений было подтверждено лишь незначительное влияние микроколичеств атомов  $^{57}\text{Fe}$  на макроскопические свойства  $\text{TlCrO}_3$ . Установлено, что, в отличие от хромитов  $\text{RCrO}_3$ , в случае  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  наибольший вклад в ГЭП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  обусловлен дипольными взаимодействиями поляризованных ионов кислорода. Показано, что индуктивное влияние ковалентных (высоко поляризованных) связей Tl–O существенно сказывается на величине сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$ , которое оказывается существенно ниже по сравнению с хромитами PЗЭ с близкими значениями углов сверхобменной связи Fe(Cr)–O–Cr. Анализ температурной зависимости  $H_{hf}(T)$  показал, что, несмотря на достаточно низкое значение угла  $\vartheta_{\text{Cr(Fe)–O–Cr}} \sim 142^\circ$  для  $\text{TlCrO}_3$  зондовые катионы  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  антиферромагнитно связаны с подрешеткой хрома, причем сила этих взаимодействий ( $J_{\text{FeCr}}$ ) заметно меньше, чем для изоструктурных хромитов PЗЭ. Наблюдаемые нами изменения параметров электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий нуклидов  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{TlCr}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$  согласуется с мессбауэровскими данными для собственной фазы феррита  $\text{TlFeO}_3$ , подтверждая тем самым важную роль катионов таллия.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00976).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Goodenough and J. M. Longo, *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-Related Compounds*, Springer-Verlag, Berlin (1970).
2. И. С. Любутин, в сб.: *Физическая кристаллография*, Наука, Москва (1992), с. 326.
3. M. Eibschütz, S. Shtrikman, and D. Treves, *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).

4. A. S. Moskvina, N. S. Ovanesyan, and V. A. Trukhtanov, *Hyperfine Interact.* **1**, 265 (1975).
5. A. G. Gavriluk, G. N. Stepanov, and I. S. Lyubutin, *Hyperfine Interact.* **126**, 305 (2000).
6. А. С. Москвин, Н. С. Ованесян, В. А. Трухтанов, *ФТТ* **18**, 1127 (1976).
7. J. Etourneau, J. Portier, and F. Ménil, *J. Alloys Comp.* **188**, 1 (1992).
8. G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
9. I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, A. V. Baranov et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **18(39)** 8943 (2006).
10. A. Sobolev, A. Belik, and I. Presniakov, *AIP Conf. Proc.* **1489**, 133 (2012).
11. W. Yi, Y. Matsushita, Y. Katsuya et al., *Dalton Trans.* **44**, 10785 (2015).
12. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
13. F. Menil, *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 763 (1985).
14. Z. M. Stadnik, *J. Phys. Chem. Sol.* **45**, 311 (1984).
15. D. M. S. Esquivel, C. A. Taft, and J. Danon, *J. Phys. C* **10**, 1527 (1977).
16. А. В. Соболев, А. В. Боков, В. И и др., *ЖЭТФ* **156**, 1115 (2019).
17. J. Voyer, D. H. Ryan, *Hyperfine Interact.* **170**, 91 (2006).
18. P. G. L. Williams and G. M. Bancroft, *Mössbauer Eff. Methodol.* **7**, 39 (1971).
19. L. J. Dąbrowski, J. Piekoszewski, and J. Suwalski, *Nucl. Instrum. Methods* **91**, 93 (1971).
20. L. J. Dąbrowski, J. Piekoszewski, and J. Suwalski, *Nucl. Instrum. Methods* **103**, 545 (1972).
21. J. Dongen Torman, R. Jagannathan, and J. M. Trooster, *Hyperfine Interact.* **1**, 135 (1975).
22. E. F. Bertaut, *Magnetism*, Academic Press, New York (1968).
23. К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, *Ориентационные фазовые переходы в редкоземельных магнитных материалах*, Наука, Москва (1985).
24. A. T. Apostolov, I. N. Apostolova, and J. M. Wesselinowa, *Mod. Phys. Lett. B* **29**, 1550251 (2015).
25. J. Jeong, E. A. Goremychkin, T. Guidi et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 077202 (2012).
26. L. Ding, P. Manuel, D. D. Khalyavin et al., *Phys. Rev. B* **95**, 054432 (2017).
27. J. M. D. Coey, G. A. Sawatzky, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 2386 (1971).
28. S. J. Kim, G. Demazeau, I. Presniakov, and J. H. Choy, *J. Solid State Chem.* **161**, 197 (2001).